

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
23. September 2004 (23.09.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/081122 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09D 5/24,  
H01B 1/20, 1/24

(74) Anwalt: RÖHM GMBH & CO. KG; Intellectual Prop-  
erty Management, Patente, Kirschenallee, 64293 Darm-  
stadt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/002063

(22) Internationales Anmeldedatum:  
2. März 2004 (02.03.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 11 639.7 14. März 2003 (14.03.2003) DE

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): RÖHM GMBH & CO. KG [DE/DE]; Kirschenallee,  
64293 Darmstadt (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,  
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HASKERL, Thomas  
[DE/DE]; Altkönigstrasse 2, 61476 Kronberg (DE).  
KATUSIC, Stipan [DE/DE]; Berliner Ring 2, 65779  
Kelkheim (DE). BECKER, Patrick [DE/DE]; Im  
Wiesengrund 13, 64367 Mühlthal (DE). BECKER,  
Patrick [DE/DE]; Im Wiesengrund 13, 64367 Mühlthal  
(DE). NEEB, Rolf [DE/DE]; An der Römerstrasse 12,  
64319 Pfungstadt (DE). SEYOUM, Ghirmay [ER/DE];  
Mühlstrasse 2, 63329 Egelsbach (DE).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ANTI-STATICALLY COATED MOULDED BODY AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: ANTISTATISCH BESCHICHTETER FORMKÖRPER UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of moulded bodies made of plastic, wherein a moulded body is coated on one side or on several sides by means of a coating system. The coating system comprises a binding agent or a binding agent mixture, optionally, a solvent or solvent mixture, optionally, other additives which are used in coating systems and, optionally, a thickener. A thickener having a polymer content of between 0 - 20 % and a thickener having an oligomer content of between 0 - 40 %, respectively in relation to dry film, can be used (components a, c, d. Said coating system also comprises e) 5-500 mass parts in relation to a) an electrically conductive metal oxide powder having an average primary particle size of between 5 - 50 nm and a degree of aggregation of between 0.01- 99 %, further comprising 5-500 mass parts in relation to a) of inert nanoparticles coated in a known manner and the varnish is hardened thereon.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Kunststoffen beschrieben, indem man einen Formkörper ein- oder mehrseitig mit einem Lacksystem beschichtet, das Lacksystem besteht aus einem Bindemittel oder einer Bindemittelmischung, optional einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, optional weiteren, in Lacksystemen gebräuchlichen Additiven und optional einem Verdicker, wobei polymere Verdicker mit einem Gehalt von 0 bis 20 % und oligomere Verdicker mit einem Gehalt von 0 bis 40 %, jeweils bezogen auf Trockenfilm, eingesetzt werden können (Komponenten a, c, d, e), 5-500 Masse-Teilen, bezogen auf a) eines elektrisch leitfähigen Metall-Oxid-Pulvers mit einer mittleren Primärteilchengröße von 5 bis 50 nm und einem Aggregationsgrad von prozentual 0,01 bis 99%, 5-500 Masse-Teile, bezogen auf a) an inerten Nanopartikeln in an sich bekannter Weise beschichtet und den Lack aushärtet.

WO 2004/081122 A1



*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

AP20 Rec'd PCT/PTO 05 MAY 2006

**Antistatisch beschichteter Formkörper und Verfahren zu seiner Herstellung****Gebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von elektrisch leitfähig ausgerüsteten Kunststoffformkörpern, die elektrisch leitfähig ausgerüsteten Kunststoffformkörper und ihre Verwendungen.

**Stand der Technik**

EP 0 514 557 B1 beschreibt eine Beschichtungslösung zur Bildung einer durchsichtigen, leitfähigen Beschichtung, bestehend aus pulverförmigen leitfähigen Partikeln z. B. auf Metalloxid-Basis z. B. Zinn-Oxid in einer Matrix aus einem thermisch härtbaren Silicapolymer-Lacksystem. Beschichtete Substrate z. B. Keramikoberflächen, können Lackschichten mit Dicken im Bereich von z. B. 500 bis 7000 Å (Ångström,  $10^{-10}$  m), aufweisen. Es wird als vorteilhaft hervorgehoben, Produkte zu verwenden, in denen die leitfähigen Partikel vorwiegend als Einzelpartikel, weitgehend oder völlig frei von Aggregaten vorliegen. Silicapolymer-Lacksysteme sind zur Beschichtung von vielen Kunststoff-Substraten weitgehend ungeeignet, da sie bei sehr hohen Temperaturen gehärtet werden müssen, in der Regel sehr spröde und schlecht haftend sind.

EP-A 0 911 859 beschreibt transparente, elektrisch-leitfähige Strukturen aus einem transparenten Substrat, einer transparenten, elektrisch-leitfähigen Beschichtung und einer weiteren transparenten Beschichtung. Als elektrisch-leitfähige Partikel werden mit Gold oder Platin beschichtete Silberkörnchen mit einer Größe von 1 bis 100 nm in einer Bindemittelmatrix verwendet. In Vergleichsbeispielen werden unter

anderem auch Partikel aus Indium-Zinn-Oxid (ITO) im thermisch härtbaren Siloxanlacksystem eingesetzt.

DE 101 29 374 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Kunststoff mit elektrisch leitfähiger Beschichtung, indem man einen Formkörper einseitig mit einem Lacksystem, bestehend aus a) einem Bindemittel, b) gegebenenfalls einem Lösungsmittel, c) gegebenenfalls weiteren in Lacksystemen gebräuchlichen Additiven und d) 10 bis 300 Gew.-Teilen (bezogen auf die Komponente a)) eines elektrisch leitfähigen Metall-Oxid Pulvers mit einer mittleren Teilchengröße von 5 bis 130 nm in an sich bekannter Weise beschichtet und den Formkörper vor der Aushärtung der Lackschicht so behandelt oder lagert, dass sich die Metall-Oxid Pulver-Teilchen in der Hälfte der Lackschicht, die der Grenzschicht zur Luft zugewandt ist, so anreichern, dass sich mindestens 65 % der Teilchen in dieser Hälfte der Lackschicht befinden und man danach die Lackschicht anschließend aushärtet oder aushärten lässt.

### Aufgabe

Es bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Kunststoff mit elektrisch leitfähiger Beschichtung bereitzustellen, bei dem bereits mit vergleichsweise reduzierten Mengen an Metalloxidpulvern gute Leitfähigkeiten erreicht werden. Elektrisch-leitfähige Metall-Oxid Pulver, wie z. B. Indium-Zinn-Oxid (ITO), können in Pulverform in Lacksystemen verwendet werden, die zur Herstellung elektrisch-leitfähiger Beschichtungen auf Formkörpern aller Art eingesetzt werden können. Ein kommerzieller Nachteil besteht im hohen Preis der elektrisch leitfähigen Metall-Oxid Pulver, so dass derartige Beschichtungen nur bei sehr hochpreisigen Produkten angeboten werden können. Der hohe Preis z. B. von Indium-Zinn-Oxid (ITO)-Pulvern, resultiert unter anderem aus dem aufwendigen

Herstellungsverfahren nach dem Sol-Gel-Prinzip, das sehr viele aufwendige Arbeitsschritte umfasst. Ferner sollte der aus DE 101 29 374 notwendige Schritt der Lagerung der bereits beschichteten Kunststoffformkörper vermieden werden, da der Kunststoffformkörper in diesem Zustand mechanisch sehr empfindlich ist. Weiter sollten Wege gefunden werden, das recht teure ITO durch preiswertere Produkte zu ersetzen, ohne die Funktionalität der Beschichtung, wie beispielsweise die elektrische Leitfähigkeit oder die Kratzfestigkeit, wesentlich zu beeinträchtigen. Ferner bestand die Aufgabe, ein Lacksystem zu entwickeln, in dem ein möglichst hoher Anteil an elektrisch leitfähigen Metall-Oxid-Pulver und an Nanopartikeln einarbeitbar ist, ohne die Viskosität so zu erhöhen, dass das Lacksystem nicht mehr verarbeitbar ist.

## Lösung

Die Aufgabe wird gelöst durch ein

Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Kunststoff mit elektrisch-leitfähiger Beschichtung, indem man einen Formkörper einseitig mit einem Lacksystem, bestehend aus

- a) einem Bindemittel oder einem Bindemittelgemisch
- b) gegebenenfalls einem Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch und
- c) gegebenenfalls weiteren, in Lacksystemen gebräuchlichen, Additiven und
- d) optional einem Verdicker oder einem Verdickergemisch
- e) 5 bis 500 Masse-Teilen (bezogen auf die Komponente a)) eines elektrisch leitfähigen Metall-Oxid Pulvers mit einer mittleren

Primärteilchengröße von 1 bis 80 nm und einem Aggregationsgrad von 0,01 bis 99 %, wobei der Aggregationsgrad bedeutet, dass der Prozentsatz angegeben wird, zu dem die Primärpartikel aus mindestens 2 Primärteilchen bestehen.

Die Bestimmung des Agglomerationsgrads erfolgt optisch durch ein Transmissionselektronenmikroskop am fertigen Lack. Die Begriffe "Teilchen", Primärteilchen oder Einzelteilchen", "Aggregat" und "Agglomerat" werden wie in DIN 53 206 (August 1972) definiert, verwendet.

- f) und 5 bis 500 Masse-Teilen (bezogen auf die Komponente a)) eines Nanopulvers mit einer mittleren Primärteilchengröße von 2 bis 100 nm

in an sich bekannter Weise beschichtet und die Lackschicht anschließend aushärtet oder aushärten lässt.

Die Erfindung betrifft weiterhin nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbare Formkörper mit elektrisch leitfähiger Beschichtung und deren Verwendungen.



## Ausführung der Erfindung

### Das Bindemittel oder das Bindemittelgemisch a)

Das Bindemittel kann entweder ein physikalisch trocknendes oder thermisch oder chemisch härtbares oder mittels energiereicher Strahlen härtbares, organisches oder gemischt organisch/anorganisches Bindemittel oder Bindemittelgemisch sein.

Ein organisches Bindemittel besteht aus organischen Monomeren, Oligomeren und/oder Polymeren. Beispiele sind: Poly(meth)acrylate, vinylische (Co)polymere, Epoxidharze, Polyurethane oder Alkydharze, vernetzende und nicht vernetzende Reaktivverdünner.

Unter Reaktivverdünner versteht man niedrigviskose Monomere, die in den Lack einpolymerisiert werden können, vernetzende Reaktivverdünner weisen zwei oder mehrere polymerisationsfähige Gruppen im Molekül auf.

Reaktivverdünner wären beispielsweise Butylacrylat oder Hydroxyethylmethacrylat, ein vernetzender Reaktivverdünner ist beispielsweise Hexandioldi(meth)acrylat.

Ein gemischt organisch/anorganisches Bindemittel kann z. B. sein: Polysiloxane, Silan-Cokondensate, Silikone oder Blockcopolymere der vorstehenden Verbindungen mit organischen Polymeren.

Weitere Beispiele sind Hybridpolymere, die als Mischung ihrer monomeren und oligomeren Komponenten eingesetzt werden. Dies können Kombinationen von (Meth)-acrylaten mit Epoxiden oder Isocyanaten und jeweils zugehörigen Härtern sein.

Geeignete Monomere sind z.B. gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (Silquest A174 NT), Hexandioldiacrylat, Trimethylolpropantriacylat, Serpol QMA 189 (Servo Delden BV, NL), Dipropylenglykoldiacrylat, Pentaerythrittetraacrylat,

Bisomer PPA6E, Polypropylenglykolmonoacrylat, Sartomer 335, Di-trimethylolpropanetetraacrylat, Sartomer CD 9038, ethoxyliertes Bisphenol diacrylat, Sartomer CD 406, Cyclohexandimethanoldiacrylat, Sartomer SR 335, Laurylacrylat, Sartomer SR 285, Tetrahydrofurfurylacrylat, Sartomer SR 339, 2-Phenoxyethylacrylat.

#### Das Lösungsmittel b)

Im Lacksystem gegebenenfalls enthaltene Lösungsmittel können Alkohole, Etheralkohole oder Esteralkohole sein. Diese können auch untereinander oder gegebenenfalls mit weiteren Lösungsmitteln wie aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Estern gemischt werden.

Bevorzugte Lösungsmittel sind Alkohole, Etheralkohole oder deren Mischungen, Mischungen von Alkoholen mit weiteren Lösemitteln, wie z.B. Butylacetat, Diacetonalkohol und Toluol.

#### Die Additive c)

Im Lacksystem gegebenenfalls enthaltene gebräuchliche Additive c) können z. B. Verlaufshilfsmittel, Benetzungsmittel, Dispergieradditive, Antioxidantien, Reaktivverdünner, Entschäumer, sterisch gehinderte Amin-Lichtstabilisatoren (HALS), oder UV-Absorber sein. Unter den oberflächenaktiven Mitteln sind besonders bevorzugt die Produkte Byk 045, Byk 335, Efka 83, Tego 440, Silan GF16 (Wacker). Bevorzugte UV-Absorber sind: Norbloc 7966, Bis-DHB-A (Riedel de Haen), CGL 104 (Ciba), 3-(2-Benzotriazolyl)-2-hydroxy-5-tert.-octylbenzylmethacrylamid, UVA 635-L von BASF, Uvinul N35, die Tinuvine 1130, 329 und 384. Als sterisch gehinderte Aminlichtstabilisatoren werden bevorzugt die Tinuvine 770, 440, 144, 123, 765, 292, 268 eingesetzt.



Der Verdicker oder das Verdickergemisch d)

Als Verdicker oder das Verdickergemisch können geeignete Polymere, wie beispielsweise das Produkt PLEX<sup>®</sup> 8770 F, hergestellt und vertrieben von der Röhm GmbH & Co. KG, verwendet werden. Das Produkt PLEX<sup>®</sup> 8770 F ist ein hochmolekulares PMMA mit der Zusammensetzung von ca. 75 Masse-% Methacrylsäuremethylester und ca. 25 Masse-% Butylacrylat. Die Viskositätszahl J beträgt ca. 11. (bestimmt in Chloroform bei 20 Grad Celsius) Das Produkt wird durch Perlpolymerisation hergestellt, als Initiator wird 2,2'-Azobis-(isobutyronitril) verwendet. Die Methoden der Perlpolymerisation sind dem Fachmann bekannt.

Weitere geeignete Verdicker sind: oligomere Epoxyacrylate wie Ebecryl 605, Ebecryl 608, Urethanacrylate wie Ebecryl 210, Ebecryl 264, Ebecryl 284, Ebecryl 5129, Ebecryl 1290; Siliconacrylate wie Ebecryl 350 oder Ebecryl 360; Polyesteracrylate wie Ebecryl 440, Epoxyacrylate wie Jägalux 3300, Polyesteracrylate wie Jägalux 1300; Polyethylenglykoldiacrylate wie EM227 von IGM Resin BV, Waalwijk, NL. Die Produkte mit dem Namen Ebecryl sind von Fa. UCB, Kerpen erhältlich.

Das Lacksystem aus a), b), c) und d)

Ein geeigneter physikalisch trocknender Lack enthält z. B. 30 Gew.-% Polymer, z. B. Polymethylmethacrylat-(Co)polymer und 70 Gew.-% Lösungsmittel, z. B. Methoxypropanol und Butylacetat. Nach Auftrag in dünner Schicht härtet der Lack durch die Verdunstung des Lösungsmittels selbständig aus.

Ein geeigneter thermisch härtbarer Lack kann z. B. ein Polysiloxanlack sein, der durch partielle Hydrolyse und Kondensation von Alkylalkoxysilanen erhalten

werden kann. Die Aushärtung erfolgt nach dem Verdunsten gegebenenfalls verwendeter Lösungsmittel durch mehrstündiges Erhitzen auf z. B. 60 bis 120 °C.

Ein geeignetes chemisch härtbares Lacksystem kann z. B. aus einem Gemisch von Polyisocyanaten und Polyolen bestehen. Nach dem Zusammenbringen der reaktiven Komponenten härtet das Lacksystem selbständig innerhalb eines Zeitraums von wenigen Minuten bis Stunden aus.

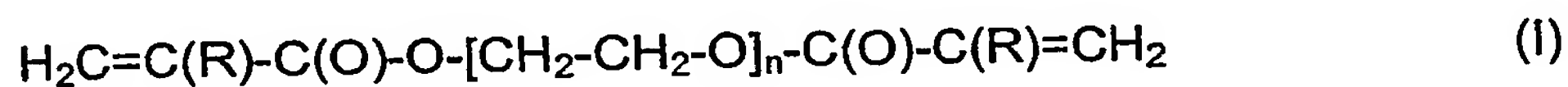
Ein geeignetes mittels Strahlen härtbares Lacksystem besteht z. B. aus einem Gemisch von gegebenenfalls mehrfach ungesättigten radikalisch polymerisierbarer vinyllisch ungesättigter Verbindungen, z. B. (Meth)acrylatverbindungen. Die Härtung erfolgt nach Einwirkung energiereicher Strahlung, z. B. UV-Strahlung oder Elektronenstrahlen, gegebenenfalls nach Zusatz eines durch die Strahlung aktivierbaren Polymerisationsinitiators. Beispiele sind Kratzfestlacke, wie sie in der DE-A 195 071 74 beschrieben sind.

Die Bestandteile a), b), und c) können dabei ein Lacksystem auf Basis von Poly(meth)acrylaten, Polysiloxanen, Polyurethanen, Epoxidharzen oder radikalisch polymerisierbaren, gegebenenfalls multifunktionellen, vinyllischen Monomeren darstellen.

Besonders bevorzugt ist ein Lacksystem, welches ein Bindemittel enthält, das im ausgehärteten Zustand einen Gehalt an funktionellen polaren Gruppen von mindestens 5, bevorzugt 10 bis 25 mol-% bezogen auf das Bindemittel aufweist.

Eine geeignete Beschichtungszusammensetzung kann bestehen aus

- aa) 70 - 95 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten aa) bis ee), eines Gemisches aus Polyalkylenoxid-di(meth)acrylaten der Formel (I)



mit  $n = 5 - 30$

und  $\text{R} = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$

wobei

aa1) 50 - 90 Gew.-% des Gemisches der Polyalkylenoxid-di(meth)acrylate der Formel (I) von Polyalkylenoxid-diolen mit einem mittleren Molekulargewicht ( $\text{Mw}$ ) von 300 - 700 und

aa2) 50 - 10 Gew.-% des Gemisches der Polyalkylenoxid-di(meth)acrylate der Formel (I) von Polyalkylenoxid-diolen mit einem mittleren Molekulargewicht ( $\text{Mw}$ ) von 900 - 1300 gebildet werden

- bb) 1 - 15 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten aa) bis ee), eines Hydroxyalkyl(meth)acrylats der Formel



mit  $m = 2 - 6$

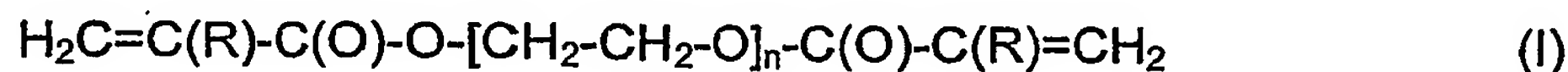
und  $\text{R} = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$

- cc) 0 - 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten aa) bis ee), eines Alkanpolyol-poly(meth)acrylats als Vernetzer
- dd) 0,1 - 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten aa) bis ee), eines UV-Polymerisationsinitiators sowie
- ee) gegebenenfalls weiteren üblichen Additiven für UV-härtbare Beschichtungen, wie UV-Absorbern und/oder Additiven für Verlauf und Rheologie
- ff) 0 - 300 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten aa) bis ee), eines leicht durch Verdunstung entfernbaren Lösungsmittels und/oder 0 - 30 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten aa) bis ee), eines monofunktionellen Reaktivverdünners.

Das beschriebene Lacksystem ist Gegenstand der DE-A 100 02 059 der Röhm GmbH & Co. KG vom 18.01.2000.

Eine Rezeptur mit Verdicker hat beispielsweise die folgende Zusammensetzung:

- aa) 70 - 95 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten aa) bis ff), eines Gemisches aus Polyalkylenoxid-di(meth)acrylaten der Formel (I)



mit  $n = 5 - 30$

und  $\text{R} = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$

wobei

aa1) 50 - 90 Gew.-% des Gemisches der Polyalkylenoxid-di(meth)acrylate der Formel (I) von Polyalkylenoxid-diolen mit einem mittleren Molekulargewicht (Mw) von 300 - 700 und

aa2) 50 - 10 Gew.-% des Gemisches der Polyalkylenoxid-di(meth)acrylate der Formel (I) von Polyalkylenoxid-diolen mit einem mittleren Molekulargewicht (Mw) von 900 - 1300 gebildet werden

bb) 1 - 15 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten aa) bis ff), eines Hydroxyalkyl(meth)acrylats der Formel



mit  $m = 2 - 6$

und  $\text{R} = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$

cc) 0 - 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten aa) bis ff), eines Alkanpolyolpoly(meth)acrylats als Vernetzer

dd) 0,1 - 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten aa) bis ff), eines UV-Polymerisationsinitiators sowie

ee) gegebenenfalls weiteren üblichen Additiven für UV-härtbare Beschichtungen, wie UV-Absorbern und/oder Additiven für Verlauf und Rheologie

- ff) 0 - 300 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten aa) bis ff), eines leicht durch Verdunstung entfernbaren Lösungsmittels und/oder 0 - 30 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten a) bis e), eines monofunktionellen Reaktivverdünners.
- gg) 0,5 – 50 % Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten aa) bis ff), eines Verdickers oder eines Verdickergemischs.

Derartige Lacksysteme können durch ihren vergleichsweise erhöhten Gehalt an funktionellen polaren Gruppen Wasser aufnehmen und werden z. B. als Beschichtungen für Motorradhelmvisiere eingesetzt, um ein Beschlagen der Visierscheibe von innen zu verhindern. In Kombination mit dem elektrisch-leitfähigen Metall-Oxid Pulver führt die Wasseraufnahme, die praktisch immer aus der Umgebung stattfindet, zu einer nochmals verbesserten elektrischen Leitfähigkeit der Beschichtung.

#### Das elektrisch leitfähige Metalloxid-Pulver e)

Geeignete elektrisch leitfähige Metall-Oxid Pulver e) haben eine Primärteilchengröße im Bereich von 1 – 80 nm. Die Metall-Oxid Pulver e) können im undispergierten Zustand auch als Aggregate und Agglomerate von Primärteilchen und Aggregaten vorliegen und hierbei eine Teilchengröße der Agglomerate von bis zu 2000 oder bis zu 1000 nm aufweisen. Die Aggregate haben eine Größe von bis zu 500 nm, bevorzugt bis zu 200 nm.

Die mittlere Teilchengröße der Metall-Oxid Pulver-Primärteilchen kann mit Hilfe des Transmissions-Elektronenmikroskops ermittelt werden und liegt bei den Primärteilchen im allgemeinen im Bereich von 5 bis 50, bevorzugt von 10 bis 40



und besonders bevorzugt von 15 bis 35 nm. Weitere geeignete Bestimmungsmethoden für die mittlere Teilchengröße sind die Brunauer-Emmett-Teller-Adsorptionsmethode (BET) oder die Röntgen-Diffraktometrie (XRD). Die Primärteilchen können als Aggregate oder als Agglomerate vorliegen. Unter Aggregaten versteht man Sekundärteilchen, die über Sinterbrücken dauerhaft zusammengefügt sind. Durch Dispergierprozesse sind Aggregate nicht trennbar.

Geeignete Metall-Oxid Pulver sind z. B. Antimon-Zinn-Oxid- oder Indium-Zinn-Oxid-Pulver (ITO), die eine besonders gute elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Geeignet sind auch dotierte Varianten der genannten Metall-Oxid-Pulver. Entsprechende Produkte werden nach dem Sol-Gel-Verfahren in hoher Reinheit erhalten und sind von verschiedenen Herstellern kommerziell erhältlich. Die mittleren Primärteilchengrößen liegen im Bereich von 5 bis 50 nm. Die Produkte enthalten einen bestimmten Anteil von aus Einzelteilchen zusammengesetzten Aggregaten und Agglomeraten. Unter Agglomeraten versteht man durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehaltene Sekundärteilchen, die durch Dispergierprozesse trennbar sind.

Besonders bevorzugt wird ein Indium-Zinn-Oxid Pulver verwendet, welches einen Anteil von aggregierten Partikeln mit einer Teilchengröße von 50 bis 200 nm von 10 bis 80, bevorzugt 20 bis 60 Vol.-% aufweist. Der Vol.-%-Anteil kann mit Hilfe eines Partikel-Analysatorgerätes (z. B. Laser Particle Analyzer der Fa. Coulter oder BI-90 Particle Sizer der Fa. Brookhaven) bestimmt werden, indem mittels dynamischer Lichtstreuung ein volumengemittelter oder ein intensitätsgemittelter Durchmesser bestimmt wird.

Ein geeignetes Indium-Zinn-Oxid Pulver kann mittels des Aerosil-Herstellungsverfahrens erhalten werden, indem man die entsprechenden Metallchlorid-Verbindungen in einer heißen Flamme in die Metall-Oxide überführt.

Bei der Einarbeitung des Indium-Zinn-Oxid Pulvers in das Lacksystem können die agglomerierten Partikel teilweise wieder in Aggregate von wenigen Einzelteilchen und in Einzelteilchen (Primärteilchen) aufgehen. Der Anteil der aggregierten Partikel mit einer Teilchengröße von 50 bis 200 nm soll bevorzugt nicht unter 5, bevorzugt nicht unter 10 % fallen. Günstig ist ein Anteil von kettenförmig aufgereihten agglomerierten Partikeln von 25 bis 90 % im Lacksystem. Dabei können die kettenförmigen Aggregate auch verzweigt sein oder als dreidimensionale Gebilde von aufgereihten Partikeln vorliegen

Elektronenmikroskopisch ist sichtbar, dass die Aggregate untereinander Brücken bilden.

#### Herstellung von Indium-Zinn-Oxid (ITO) Pulver nach dem Aerosilverfahren

Die Herstellung von Indium-Zinn-Oxid Pulver nach dem Aerosilverfahren ist Gegenstand der Patentanmeldung EP 127 0511 der Degussa AG (Standort Hanau-Wolfgang, Deutschland).

Die genannte Patentanmeldung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung der Indium-Zinn-Oxide, wobei man eine Lösung eines Indiumsalzes mit einer Lösung eines Zinnsalzes vermischt, gegebenenfalls eine Lösung eines Salzes mindestens einer Dotierungskomponente hinzufügt, dieses Lösungsgemisch zerstäubt, das zerstäubte Lösungsgemisch pyrolysiert und das erhaltene Produkt von den Abgasen abtrennt.

Als Salze können anorganische Verbindungen wie z.B. Chloride, Nitrate und metallorganische Precursoren wie z.B. Acetate, Alkoholate eingesetzt werden.

Die Lösung kann gegebenenfalls Wasser, wasserlösliche, organische Lösungsmittel wie Alkohole zum Beispiel Ethanol, Propanol und/oder Aceton enthalten.

Die Zerstäubung der Lösung kann mittels Ultraschallvernebler, Ultraschallzerstäuber, Zweistoffdüse oder Dreistoffdüse erfolgen.

Bei der Verwendung des Ultraschallverneblers oder Ultraschallzerstäubers kann das erhaltene Aerosol mit dem Trägergas und/oder N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Luft das der Flamme zugeführt wird, vermischt werden.

Bei der Verwendung der Zweistoff- oder Dreistoffdüse kann das Aerosol direkt in die Flamme eingesprüht werden.

Auch mit Wasser nichtmischbare organische Lösungsmittel, wie beispielsweise Ether, können eingesetzt werden.

Die Abtrennung kann mittels Filter oder Zyklon erfolgen.

Die Pyrolyse kann in einer Flamme, erzeugt durch Verbrennen von Wasserstoff/Luft und Sauerstoff, erfolgen. Anstelle von Wasserstoff kann auch Methan, Butan und Propan eingesetzt werden.

Die Pyrolyse kann weiterhin mittels eines von außen beheizten Ofen erfolgen. Ebenso kann ein Fließbett-Reaktor, ein Drehrohr oder ein Pulsationsreaktor verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Indium-Zinn-Oxid kann beispielsweise mit den folgenden Stoffen in Form der Oxide und/oder der elementaren Metalle dotiert sein: Aluminium, Yttrium, Magnesium, Wolfram, Silizium, Vanadium, Gold, Mangan, Kobalt, Eisen, Kupfer, Silber, Palladium, Ruthenium, Nickel, Rhodium, Cadmium,

Platin, Antimon, Osmium, Cer, Iridium, Zirkon, Titan, Calcium, Kalium, Magnesium, Natrium, Tantal, oder Zink, wobei als Ausgangsstoff die entsprechenden Salze eingesetzt werden können. Besonders bevorzugt kann eine Dotierung mit Kalium, Platin oder Gold sein.

Das erhaltene Indium-Zinn-Oxid (ITO) kann z. B. die folgenden physikalisch chemischen Parameter besitzen:

Mittlere Primärteilchengröße (TEM)	1 bis 200nm, bevorzugt 5 bis 50nm
BET-Oberfläche (DIN 66131)	0,1 bis 300 m <sup>2</sup> /g
Struktur (XRD)	kubisches Indiumoxid
Mesoporen nach BJH-Verfahren DIN 66134	0,03 ml bis 0,30 ml/g
Makroporen (DIN 66133)	1,5 bis 5,0 ml/g
Schüttdichte (DIN-ISO 787/11)	50 bis 2000 g/l

#### Das Nanopulver e)

Es wurde gefunden, dass Lacke mit einem Gehalt von 0,1 bis 50 Masse-% (inerten) Nanopartikeln und 30 bis 70 Masse-% ITO jeweils bezogen auf Trockenfilm (das ist die Zusammensetzung des Lacks ohne die Lösemittel) (Komponenten a), c), d), e) und f) gut aushärtbare Lacke ergeben. Bevorzugt ist eine Zusammensetzung von ca. 20 - 40 Masse-% ITO und 20 - 40 Masse-% inerte Nanopartikel. Die Lacke sind mechanisch stabil und haften gut auf dem Kunststoffsubstrat.

Überraschenderweise haben Lacke mit einem Gehalt an inerten anorganischen Teilchen, wie z.B.  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel, eine gute Haftung und eine unvermindert gute elektrische Leitfähigkeit.

Die  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel werden in an sich bekannter Weise hergestellt und unter der Marke Highlink OG von der Clariant GmbH in den Handel gebracht. Ebenfalls geeignet sind Produkte der Firma Hanse-Chemie, Geesthacht mit dem Handelsnamen Nanocryl.

Unter inerten Nanopartikeln versteht man neben den bereits erwähnten Highlink OG folgenden Stoffe und Stoffklassen: Organosole und Kieselsole, die im wesentlichen aus  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder Kombinationen davon bestehen. Ebenfalls geeignet sind weitere oxidische Nanopartikel wie Zirkonoxid, Titandioxid, Eisenoxid. Es können auch feinteilige destrukturierte pyrogene Kieselsäuren eingesetzt werden. Diese unterscheiden sich von den klassischen pyrogenen Kieselsäuren dadurch, dass sie nur noch in vergleichsweise geringem Umfang zur Verdickung des Lacks beitragen.

Weiter kann man auch funktionelle Nanopartikel in den Lack einarbeiten, die zur elektrischen Leitfähigkeit in gleichem oder schwächerem Umfang als Indiumzinnoxid beitragen. Geeignet sind z.B. Antimonzinnoxid oder Zinkoxid. Unter funktionellen Nanopartikeln versteht man im Sinne der Erfindung solche Partikel, die die Leitfähigkeit des Gesamtkomposits verbessern oder aufrecht erhalten, indem sie sich an der Leitung des elektrischen Stroms beteiligen.

Ein hier nicht gemeinter indirekter Beitrag kann auch dadurch erfolgen, dass die inerten Nanopartikel durch ihre Anwesenheit die funktionellen Nanopartikel in leiterbahnähnliche Strukturen verdrängen, wodurch die Leitfähigkeit sogar verbessert wird. Ein Beispiel dafür ist ein Lack aus je :

3g Indiumzinnoxid

3 g SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln (13 nm, Highlink OG 502-31) (inerte Nanopartikel)

3 g Acrylatgemisch (Zusammensetzung siehe hinten.)

7 g Isopropanol

0,08 g Silan GF 16 (Wacker)

und 2 % Photoinitiator bezogen auf Acrylat

Dieser Lack ergibt nach UV-Härtung eine antistatische Schicht mit einem Oberflächenwiderstand  $< 10 \exp 6 \text{ Ohm}$ .

In einem weiteren Beispiel wurde wie zuvor verfahren, abweichend wurden jedoch Nanopartikel mit 9 nm Teilchengröße eingesetzt. Man erhielt das gleiche Resultat. Zum Vergleich wurde ein Lack mit gleicher ITO-Konzentration, jedoch ohne Nanopartikel hergestellt. Anstelle der inerten Nanopartikel wurde Acrylat eingesetzt. Man findet einen Oberflächenwiderstand von  $10 \exp 9 \text{ Ohm}$ .

#### Die beschichtbaren Formkörper

Geeignete beschichtbare Formkörper bestehen aus Kunststoff, bevorzugt aus einem thermoplastischen oder thermisch verformbaren Kunststoff.

Geeignete thermoplastische Kunststoffe sind z. B. Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Polyethylenterephthalate, Polybutylenterephthalate, Polyamide, Polyimide, Polystyrole, Polymethacrylate, Polycarbonate, schlagzäh modifiziertes Polymethylmethacrylat oder sonstige Mischungen (Blends) aus zwei oder mehreren thermoplastischen Kunststoffen. Polyolefine (Polyethylene oder Polypropylene oder Cycloolefincopolymere, beispielsweise Copolymere aus Ethylen und Norbornen) sind nach geeigneter Vorbehandlung, wie beispielsweise Corona-Behandlung, Flämmen, Plasmaspritzen oder Ätzen ebenfalls beschichtbar.



Bevorzugt sind die transparenten Kunststoffe. Besonders bevorzugt als beschichtbares Substrat ist ein Formkörper aus extrudiertem oder gegossenem Polymethacrylat-Kunststoff wegen der hohen Transparenz dieses Kunststoff-Typs. Polymethylmethacrylat besteht aus mindestens 80, bevorzugt 85 bis 100 Gew.-% Methylmethacrylat-Einheiten, Gegebenenfalls können weitere radikalisch polymerisierbare Comonomere wie C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl(meth)acrylate enthalten sein. Geeignete Comonomere sind z. B. Ester der Methacrylsäure (z. B. Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat), Ester der Acrylsäure (z. B. Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Hexylacrylat, Cyclohexylacrylat) oder Styrol und Styrolerivate, wie beispielsweise  $\alpha$ -Methylstyrol oder p-Methylstyrol.

Gegossenes Polymethylmethacrylat ist sehr hochmolekular und deshalb nicht mehr thermoplastisch verarbeitbar. Es ist jedoch thermisch verformbar (thermoelastisch).

Die zu beschichtenden Formkörper können eine beliebige Form aufweisen. Bevorzugt sind jedoch flächige Formkörper, da sich diese besonders einfach und effektiv einseitig oder beidseitig beschichten lassen. Flächige Formkörper sind z. B. massive Platten oder Hohlkammerplatten wie Stegplatten bzw. Stegdoppelplatten oder Stegmehrfachplatten. Geeignet sind z. B. auch Wellplatten.

Die zu beschichtenden Formkörper können eine matte, glatte oder strukturierte Oberfläche aufweisen.

Lack, Herstellverfahren und Rezeptur:**Lackbasis:**

Geeignete Lacke werden z.B. in DE 101 29 374 genannt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden strahlenhärtbare Lacke eingesetzt. Strahlenhärtbare Lacke haben gegenüber physikalisch trocknenden, chemisch härtenden oder thermisch härtenden Systemen den Vorteil, innerhalb von Sekunden vom flüssigen in den festen Zustand zu übergehen, bei entsprechender Vernetzung einen chemikalienbeständigen, kratzfesten Überzug zu bilden und auf vergleichsweise kleinem Raum gehandhabt zu werden. Durch die kurze Zeit zwischen Beschichtungsauftragung und Lackhärtung kann eine unerwünschte Sedimentation der spezifisch schweren Metalloxidteilchen im Lack weitestgehend verhindert werden, wenn die Viskosität des Lacks ausreichend hoch eingestellt wird.

**UV-härtbarer Lack**

Der Lack ohne ITO-Zusatz muss zur Dispergierung des ITOs und der Nanopartikel e) niederviskos sein (Parameter), damit die Füllstoffmenge von 40 – 50 %, ggf. auch bis zu 70 % ITO in den Lack eingebracht werden kann und immer noch eine ausreichende Verarbeitbarkeit, Dispergierbarkeit und Applizierbarkeit gegeben ist. Dies kann z.B. durch Auswahl geeigneter niederviskoser Reaktivverdünner oder durch Zusatz von Lösemitteln, wie z.B. Alkoholen geschehen. Gleichzeitig muss durch Zusatz geeigneter Verdicker ein Absetzen der ITO-Partikel im Lack wirksam verhindert werden. Dies kann z.B. durch Zusatz geeigneter Polymere geschehen. Ein Beispiel für geeignete Polymere sind Polymethacrylate, z.B. PLEX 8770 F, oder Polymethacrylate mit funktionellen Gruppen; weitere geeignete Polymere oder Oligomere werden bereits im Kapitel „Das Lacksystem aus a), b) und c)“

genannt. Geeignete Polymere zeichnen sich durch eine gewisse Polarität aus wodurch sie mit den anderen Bestandteilen des Lacks und mit der polaren Oberfläche des ITO wechselwirken können. Vollständig unpolare Poly- oder Oligomere oder Poly- und Oligomere mit einer geringen Anzahl von polaren Gruppen sind ungeeignet zur Verdickung, da sie nicht mit den anderen Lackbestandteilen wechselwirken können und mit dem Lack unverträglich sind. Ausreichend polare Oligo- oder Polymere enthalten polare Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe Alkohol, Ether, Polyether, Ester, Polyester, Epoxid, Silanol, Silylether, Siliziumverbindungen mit substituierten aliphatischen oder aromatischen Resten, Keton, Harnstoff, Urethan, Halogen, Phosphat, Phosphit, Sulfat, Sulfonat, Sulfit, Sulfid, Amin, Polyamin, Amid, Imid, Carbonsäure, Schwefel-, Stickstoff- und Sauerstoffheterocyclen, Phenyl und substituierte aromatische Gruppen, mehrkernige Aromaten inklusive solcher mit Heteroatomen im Ring. Sehr polare Oligo- oder Polymere sind ebenfalls ungeeignet, da ihre Wirkung auf die Eigenschaften des fertigen Lacks ungünstig ist. Zu den ungeeigneten stark polaren Gruppen zählen Polysäuren oder Salze von Mehrfachsäuren. Ungeeignete Gruppen zeichnen sich oft durch eine erhöhte Wasserlöslichkeit oder -quellbarkeit aus. Die Konzentration der geeigneten polaren Gruppen muss so gewählt werden, dass die Quellbarkeit des Lacks ein gewisses Maß nicht überschreitet. Die geeigneten polaren Gruppen werden daher in einer Konzentration eingesetzt, die gewährleistet, dass der Lack nicht wasserlöslich und im wesentlichen nicht quellbar ist. Dies ist gewährleistet, wenn der molare Anteil der polaren Gruppen zwischen 0,4 und 100 Milliäquivalent pro 100 g des oben genannten Polymeren beträgt. Als polare Gruppen sind Hydroxyl-, Carboxyl-, Sulfonyl-Carbonsäureamid-, Nitril- und Silanol-Gruppen zu nennen. Die polaren Gruppen unterscheiden sich in ihrer Wirksamkeit. Diese nimmt in der Reihenfolge Nitril < Hydroxyl < primäres Carbonsäureamid < Carboxyl < Sulfonyl < Silanol zu. Je stärker die polarisierende Wirkung ist, umso geringer ist der erforderliche Gehalt in dem Polymer.

Besonders geeignete Verdicker sind Systeme, die nicht migrieren können. Solche Systeme können z.B. durch Anbindung an den Lack fixiert werden. Dies kann durch physikalische oder chemische Anbindung an den Lack, z.B. durch Einpolymerisieren geschehen. Ganz besonders bevorzugt sind oligo- oder polymere, einpolymerisierbare Acrylate oder Oligo-/Polymere, die z.B. über Schwefelbrücken nachvernetzen, z.B. PLEX 8770 F von Röhm GmbH & Co. KG.

Zur Illustration der Wirkung des ITOs auf die Viskosität des Lacks wurde die Viskosität eines Lacks ohne ITO mittels Brookfield-Viskosimeter LVT (Adapter A) bestimmt. Man findet eine Viskosität von 4,5 mPa.s. Der gleiche Lack wurde mit dem, bezogen auf Bindemittel, gleichen Gewichtsanteil ITO gefüllt und ebenfalls im Brookfield-Viskosimeter LVT (Spindel 2) bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten gemessen. Man findet eine deutliche Strukturviskosität:

Speed	Viskosität / mPa.s
6	3450
12	1900
30	840
60	455

Die Zusammensetzung des Lacks betrug:

24,5 Teile ITO

24,5 Teile Acrylatgemisch

50 Teile Isopropanol

0,5 Teile Dispergieradditiv

0,5 Teile Photoinitiator

Der Lack ohne ITO hatte entsprechend eine Zusammensetzung von:

32,45 Teilen Acrylatgemisch  
0,66 Teilen Dispergieradditiv  
0,66 Teilen Photoinitiator  
66,22 Teilen Isopropanol

Als Acrylatgemisch wird eine Mischung aus ca. 40 Masse-% Pentaerythrittritetraacrylat und ca. 60 % Hexandioldiacrylat eingesetzt. Als Dispergieradditiv wird Silan GF 16 der Wacker Chemie eingesetzt. Als Fotoinitiator wird Irgacure 184 verwendet.

Ist die Viskosität des Lacks zu hoch, weil z.B. kein Lösemittel zugesetzt wurde, so gelingt es nicht, eine ausreichende Menge ITO einzudispersieren. Eine Rezeptur aus z.B. 60 Teilen Hexandioldiacrylat, 40 Teilen Pentaerythrittritetraacrylat kann nur mit etwa 30 - 40 Teilen ITO gefüllt werden. Oberhalb dieser Füllstoffmenge ist der Lack so viskos, dass er nicht mehr verarbeitet werden kann.

Wegen der Strukturviskosität des Lacks ist es vorteilhaft, den Lack bei der Applikation zu scheren. Dadurch wird eine gleichmäßige Benetzung und ein guter Verlauf erzielt. Geeignete Auftragstechniken sind z.B. Walzenauftrag und Spritzauftrag. Ungeeignet ist das Fluten oder Gießen des Lacks.

Besondere Ausführungsformen:

Der Lack kann durch Auswahl geeigneter Monomere so eingestellt werden, dass eine gute Durchhärtung in Gegenwart von Luft (Luftsauerstoff) gewährleistet ist. Beispiele sind ein Reaktionsprodukt der Umsetzung von Propantrioltriacrylat mit Schwefelwasserstoff (PLEX6696 von Röhm GmbH & Co. KG) Die Lacke härten unter Stickstoffatmosphäre zwar schneller oder mit einer geringeren Menge

Photoinitiator, aber die Härtung unter Luft ist möglich wenn z.B. ein geeigneter Photoinitiator wie Irgacure 907 verwendet wird.

Dies kann z.B. auch dadurch erreicht werden, dass SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel in die Lackmatrix eingearbeitet werden. Geeignete Produkte sind monodisperse Nanopartikel, die z.B. in Form von Organosolen von Fa. Clariant unter dem Namen Highlink OG vertrieben werden. Ebenfalls geeignet sind pyrogene Kieselsäuren, die von Fa. Degussa unter dem Namen Aerosil vertrieben werden. Besonders bevorzugt werden feinteilige destrukturierte pyrogene Kieselsäuren verwendet, da diese die Viskosität von Lacken nur wenig beeinflussen. Zu destrukturierten Kieselsäuren zählen Produkte, die nach dem Aerosilverfahren der Degussa als Aggregate von einige Nanometer bis einige hundert Nanometer große Primärteilchen hergestellt worden sind und durch geeignete Wahl der Herstellungsparameter oder durch Nachbehandlung bezüglich der Teilchengröße ihrer Sekundär- und Tertiärstrukturen weitgehend oder vollständig auf ein Niveau unter hundert Nanometern gebracht worden sind. Produkte, die diesem Eigenschaftsbild genügen, werden in EP 0808880 B1 von Degussa AG beschrieben.

Es wurde gefunden, dass Lacke mit einem Gehalt von 10 bis 40 % (inerten) Nanopartikeln und 20 bis 50 % ITO jeweils bezogen auf Trockenfilm (das ist die Zusammensetzung des Lacks ohne die Lösemittel) gut aushärtbare Lacke ergeben. Die Lacke sind mechanisch stabil und haften gut auf dem Kunststoffsubstrat.

Überraschenderweise haben Lacke mit einem Gehalt an inerten anorganischen Teilchen, wie z.B. SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel oder weitere Nanopartikel auf oxidischer Basis eine gute Haftung und eine unvermindert gute elektrische Leitfähigkeit.



Es wird davon ausgegangen, dass die Füllstoffpartikel die Indiumzinnoxidpartikel quasi in leiterbahnähnliche Strukturen zwingen wodurch die Effektivität der elektrischen Leitung durch Aufkonzentrieren der leitfähigen Partikel verbessert wird. Dadurch kann die ITO-Konzentration bei gleicher Leitfähigkeit reduziert werden.

Die unter dem Namen Highlink OG von Clariant vertriebenen Organosole enthalten mono- oder difunktionelle Monomere, die ggf. weitere funktionelle Gruppen tragen können. Ebenfalls geeignet sind Organosole in organischen Lösemitteln, wie z.B. Alkoholen. Gut geeignete Monomere sind z.B. Hexandioldiacrylat und Hydroxyethylmethacrylat. Die Monomere sollten möglichst geringe Mengen Polymerisationsinhibitor enthalten. Geeignete Stabilisatoren sind Tempol von Fa. Degussa oder Phenothiazin. Im allgemeinen enthalten die Monomere nur Stabilisatorkonzentrationen von < 500 ppm, in einer bevorzugten Ausführungsform < 200 ppm und besonders bevorzugt <100 ppm. Die Stabilisatorkonzentration im beschichtungsfertigen UV-Lack sollte unter 200 ppm liegen, bevorzugt unter 100 ppm und ganz besonders bevorzugt unter 50 ppm bezogen auf reaktive Komponenten. Die gewählte Stabilisatorkonzentration hängt von der Art und Reaktivität der gewählten polymerisationsfähigen Komponenten ab. Besonders reaktive Komponenten wie z.B. manche polyfunktionelle Acrylate oder Acrylsäure benötigen höhere Stabilisatormengen, weniger reaktive Komponenten wie z.B. monofunktionelle Methacrylate benötigen geringere Stabilisatormengen. Als Stabilisator kommt neben Tempol und Phenothiazin auch z.B. Hydrochinonmonomethylether infrage, wobei die ersten beiden auch in Abwesenheit von Sauerstoff wirksam sind und nur in sehr geringer Menge von 10 bis 100 ppm gebraucht werden während letztere Verbindung nur in Gegenwart von Sauerstoff wirkt und in Mengen von 50 bis 500 ppm Verwendung findet.

Durch die Wahl der Zusammensetzung kann der Lack kratzfest, chemikalienbeständig oder flexibel und umformbar eingestellt werden. Der Vernetzergehalt wird hierzu in geeigneter Weise angepasst. Beispielsweise kann mit einem hohen Gehalt an Hydroxyethylmethacrylat die Haftung auf schwierigen Untergründen, wie z.B. gegossenes hochmolekulares PMMA und zugleich die Umformbarkeit verbessert werden. Mit einem höheren Gehalt an Hexandioldiacrylat wird die Chemikalienbeständigkeit und die Kratzfestigkeit erhöht.

Noch bessere Kratzfestigkeit und Chemikalienbeständigkeit wird durch noch höherfunktionelle Monomere wie, z.B. Pentaerythrittritetraacrylat erreicht. Die Zusammensetzung des Lacks wird dabei so variiert, das eine gewünschte Kombination aller geforderten Eigenschaften erhalten wird.

Eine Möglichkeit die Umformbarkeit zu erhöhen und die Haftung zu verbessern ist die Verwendung von oligomeren oder polymeren Komponenten, die entweder reaktiv mit einem Gehalt an Doppelbindungen oder aber nicht-reaktiv gewählt werden können. Durch die Verwendung höhermolekularer Bausteine wird die Vernetzungsdichte und die Schwindung des Lacks beim Aushärten herabgesetzt wodurch im allgemeinen bessere Haftung erzielt wird.

Geeignete polymere Komponenten sind Poly(meth)acrylate, die z.B. aus Methacrylaten und Acrylaten sowie funktionellen Monomeren zusammengesetzt sein können. Polymere mit funktionellen Gruppen können verwendet werden, um einen zusätzlichen Beitrag zur Verbesserung der Haftung zu leisten. Ein Beispiel für ein geeignetes Polymethacrylat ist PLEX 8770 F von Fa. Röhm GmbH & Co.KG mit einer Viskositätszahl J [ml/g] (in CHCl<sub>3</sub> b. 20°C):  $11 \pm 1$  als Maß für das Molekulargewicht.

Die oligo- oder polymeren Additive können je nach Molekulargewicht in unterschiedlichen Mengen zugesetzt werden. Höhermolekulare Polymere werden in entsprechend geringeren Mengen und niedermolekulare Produkte in höheren Mengen zugesetzt, so dass die Gesamtviskosität des Lacks eine Verarbeitung erlaubt. Die polymeren Additive wirken zugleich als Verdicker und werden auch dazu benutzt, um die Nanopartikel in der Schwebelage zu halten und das unerwünschte Sedimentieren der Partikel nach der Beschichtung zu verhindern.

Auf diese Weise ist gewährleistet, dass die ITO-Konzentration an der Oberfläche, im speziellen in den obersten 200 nm der Schicht, nicht wesentlich geringer als im Bulk oder an der Phasengrenze zum Substrat ist. Ein weiterer wichtiger Aspekt dieser Maßnahme ist die Verbesserung der Substrathaftung durch Zusatz des Verdickers. Eine Erklärung hierfür, die jedoch nicht die Erfindung auf eine bestimmte Theorie festlegen soll, ist die durch den Verdicker bedingte Verringerung der ITO-Konzentration an der Phasengrenze zum Substrat wodurch zugleich die Bindemittelkonzentration an der Phasengrenze vorteilhaft ausreichend hoch gehalten wird, da das Bindemittel zu einer guten Substrathaftung beiträgt. Durch anorganische Füllstoffe wie z. B. ITO wird die Substrathaftung durch Verringerung der Kontaktfläche zwischen Substrat und Bindemittel dagegen verschlechtert, vor allem wenn diese sich durch Sedimentation zur Phasengrenze Lack-Substrat dort anreichern.

#### Herstellverfahren:

Wichtig ist, die Lackviskosität so einzustellen, dass eine gute Vermahlung/Dispergierung der ITO-Partikel gewährleistet ist. Dies kann z.B. durch Dispergieren auf der Rollenbank mit Glaskugeln als Mahlkörper geschehen (siehe DE 101 29 374)

Dispergieren von ITO-Nanopartikeln kann im Lack auch durch spezielle kombinierte Rühr- und Dispergieraggregate, die mit einer Zwangsförderung verbunden sind, z.B. Unimix LM6 von Fa. Haagen und Rinau GmbH geschehen. Um mit dem kombinierten Rühr und Dispergieraggregat eine ausreichend gute Verteilung ohne Zerschlagung der ITO-Aggregate zu erreichen, müssen die Rührbedingungen so eingestellt werden, dass die Nanopartikelagglomerate in ausreichend kleine Aggregate zerteilt werden, so dass eine gute Transparenz der Beschichtung gegeben ist. Für eine ausreichende Transparenz sollen Aggregate kleiner als  $\lambda$  Viertel des sichtbaren Lichts, d.h. nicht größer als 100 nm sein. Wird die Mischung zu stark oder zu lang geschert, so werden Aggregate, die erheblich zur Leitfähigkeit beitragen, zerschlagen und das Perkulationsnetzwerk kann sich nicht mehr richtig aufbauen. Hinweise über den Einfluss der Scherung auf das Perkulationsnetzwerk finden sich z.B. in: „Hans J. Mair, Siegmund Roth (Hrsg.), Elektrisch leitende Kunststoffe, Hanser Verlag, 1986 und in „Ishihara Functional Materials“, Technical News, T-200 Electroconductive Materials, Firmenschrift Ishihara;

Ein wesentlicher Punkt der Erfindung ist es daher, die Scherung so einzustellen, dass Aggregate im Perkulationsnetzwerk erhalten bleiben und grobteiligere Agglomerate, die größer als  $\lambda$  Viertel sind, zerschlagen werden.

Dies gelingt durch Wahl der Dispergiergeräte und Dispergierbedingungen, durch Wahl der geeigneten Viskosität der Zusammensetzung und durch ggf. Zusätze geeigneter Additive.

Geeignete Additive werden z.B. in EP 281 365 (Nippon Oil & Fats) genannt.

Modell für Stromleitung:

Die antistatische Wirkung kann sich dann optimal entfalten, wenn das Perkulationsnetzwerk aus wie auf einer Perlenkette aufgereihten leitfähigen Partikeln, die sich berühren, aufgebaut wird. Das Kosten-Nutzen-Verhältnis des vergleichsweise teureren ITOs wird dadurch optimiert. Zugleich verbessert sich die Transparenz und vermindert sich der Haze der Beschichtung, da der Gehalt an streuenden Partikeln minimiert werden kann. Die Perkulationsgrenze hängt von der Morphologie der Partikel ab. Kugelförmige Primärpartikel vorausgesetzt wird die Perkulationsgrenze etwa bei 40 Gewichtsprozent ITO erreicht. Setzt man nadelförmige ITO-Partikel ein, so findet ausreichende Berührung der Partikel bereits bei geringerer Konzentration statt. Nadelförmige Partikel haben jedoch den Nachteil einer ungünstigen Wirkung auf die Transparenz und den Haze.

Es ist daher eine Aufgabe der Erfindung durch Verwendung von inerten Nanopartikeln die für die Ausbildung eines Perkulationsnetzwerks erforderliche Menge ITO herabzusetzen. Zugleich leidet die Transparenz des Gesamtsystems nicht unter dem Zusatz der inerten Nanopartikel und es werden weitere günstige Eigenschaften des Systems herbeigeführt, wie z.B. Härbarkeit unter Luftsauerstoff ohne Verlust der Eigenschaften, größere Härte, bessere Umformbarkeit, gute Substrathaftung.

In den Beispielen wird gezeigt, dass durch Verwendung von Nanopartikeln bereits bei 33 % ITO eine gleich gute Leitfähigkeit wie bei 50 % ITO in Lacken ohne Nanopartikel erreicht wird.

### Beschichtungstechnik:

Die Methode zur Beschichtung muss so gewählt werden, dass der Lack in dünner gleichmäßiger Dicke aufgetragen werden kann. Geeignete Methoden sind z.B. Drahtrakeln, Tauchen, Streichen, Walzen und Spritzen. Nach dem Fachmann bekannten Methoden muss die Viskosität des Lacks so eingestellt werden, dass eine Schichtdicke im Nassfilm nach Verdunsten des ggf. zugesetzten Lösemittels bei 2 – 15 µm liegt. Dünnere Schichten sind nicht mehr kratzfest und können durch Herausragen von Metalloxid-Partikeln aus der Lackmatrix einen Matteffekt zeigen. Dickere Schichten sind mit Verlust der Transmission verbunden, bringen keinen Gewinn an elektrischer Leitfähigkeit und sind aus Kostengründen nicht sinnvoll. Es kann jedoch aus Gründen der Abrasion von Lackoberflächen durch ständige mechanische Belastung sinnvoll sein, dickere Schichten einzustellen. In diesem Fall können auch Schichtdicken bis zu 100 µm eingestellt werden. Dabei muss ggf. die Viskosität des Lacks für die Herstellung der dicken Schichten erhöht werden.

### Aushärtung:

Um ausreichende Durchhärtung zu erreichen, ist auch die Art und Konzentration des Photoinitiators anzupassen. Ggf. sind Kombinationen von Photoinitiatoren notwendig, um ausreichende Oberflächen und Tiefenhärtung des Lacks zu erhalten. Insbesondere bei hohen Füllgraden mit Metalloxidpartikeln ist die Kombination von konventionellen Photoinitiatoren (z.B. Irgacure 1173 oder Irgacure 184 von Ciba) mit Photoinitiatoren, die im längerwelligen Bereich absorbieren, (z.B. Lucirin TPO oder Lucirin TPO-L von BASF) sinnvoll, um ausreichende Tiefenhärtung zu erhalten.. Bei transparenten Substraten ist es ggf. sinnvoll das beschichtete Substrat von der Ober- und Unterseite durch Bestrahlung



mit versetzten UV-Strahlen zu härten. Erforderliche Initiatorkonzentrationen liegen zwischen 0,5 %, bis zu 8 %, bevorzugt von 1,0 bis 5 % und ganz besonders bevorzugt zwischen 1,5 und 3 % Photoinitiator. Hierbei ist bei Härtung unter Inertgas eine Photoinitiatormenge von 0,5 – 2 % bezogen auf Acrylat ausreichend, während bei Härtung unter Luft Mengen zwischen 2 und 8 %, bevorzugt 4 – 6 % erforderlich sind. Vorteilhaft ist eine möglichst geringe Initiatorkonzentration einzusetzen, um möglichst wenig Zerfallsprodukte im Lack zu haben, da diese die Langzeitwitterungsstabilität negativ beeinflussen. Auch aus wirtschaftlichen Gründen ist der Einsatz einer möglichst geringen Initiatormenge sinnvoll.

Alternativ zur Härtung mit UV-Strahlen ist auch eine Härtung der Beschichtung mit anderen energiereichen Strahlen möglich. Eine geeignete Methode ist die Bestrahlung mit Elektronenstrahlen. Vorteil dieses Verfahrens gegenüber UV-Strahlen ist die gute Durchhärtung dicker Schichten und die Möglichkeit schneller, in Gegenwart von atmosphärischem Sauerstoff und auch ohne Photoinitiatoren härten zu können. Die Strahlungsenergie muss so eingestellt werden, dass bei ausreichender Härtung der Schicht keine Schädigung des Substrats oder Vergilbung eintritt..

#### Schrumpfarme Rezepturen:

Ein wesentlicher Aspekt der Erfindung ist die schrumpfarme Härtung des Lacks. Naturgemäß schrumpfen UV-härtbare Lacke bei der Strahlenhärtung wodurch die Lackoberfläche ungünstig beeinflusst werden kann und die Haftung zum Substrat verloren gehen kann. Durch geschickte Auswahl des Verhältnisses von mono-, di- und polyfunktionellen Monomeren bzw. Oligomeren, anorganischen und polymeren Füllstoffen und Additiven kann die Schwindung des Lacks auf ein Mindestmaß herabgesetzt werden. Inerte Füllstoffe, die sich nicht an der Polymerisation beteiligen, wie z.B. Metalloxide, beispielsweise Indiumzinnoxid, Siliziumdioxid, oder

nichtreaktive polymere Bestandteile setzen den Gesamtschrumpf einer Zusammensetzung herab, während monovalente Monomere und Oligomere moderat schrumpfen und polyvalente Monomere den größten Beitrag zum Schrumpf liefern.

Eine schrumpfarme Rezeptur kann z.B. dadurch erhalten werden, dass der Anteil der polyvalenten Komponenten ein gewisses Niveau nicht überschreitet. Bei dieser Betrachtung muss der Zusammenhang zwischen Molekulargewicht, Anzahl der funktionellen Gruppen und Schwindung beachtet werden. Polyvalente Komponenten mit niedrigem Molekulargewicht haben naturgemäß den höchsten Schrumpf während monovalente Komponenten mit höherem Molekulargewicht den geringsten Beitrag zur Schwindung liefern.

Beispiele für schrumpfarme Rezepturen sind Zusammensetzungen aus:

Beispiel 1:

- 100 Teilen Lösemittel, z.B. Ethanol oder Isopropanol
- 35 Teilen Hydroxyethylmethacrylat
- 15 Teilen SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln <sup>1)</sup>
- 50 Teilen Indiumzinnoxid-Nanopartikeln
- 2 Teilen Photoinitiator
- und ggf. weiteren Additiven

Man erhält gut haftende Beschichtungen mit einer gewissen Flexibilität. So lassen sich z.B. damit beschichtete PMMA-Folien bis zu einem gewissen Grad verformen oder einbiegen. Die SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel lassen sich z.B. in Form eines Organosols von anorganischen Nanopartikeln in Hydroxyethylmethacrylat, das von der Firma Clariant unter dem Namen Highlink OG vertrieben wird, einsetzen. Die

Beschichtungen mit der genannten Rezeptur sind mechanisch stabil, jedoch nicht kratzfest. Die Kratzfestigkeit derartiger Beschichtungen lässt sich durch Ersatz eines Teils des Organosols durch di- oder polyfunktionelle Acrylate erhöhen. Ein Beispiel für eine kratzfeste schrumpfarme Rezeptur ist folgende Zusammensetzung:

Beispiel 2:

100 Teile Lösemittel, z.B. Ethanol oder Isopropanol  
17,5 Teilen Hydroxyethylmethacrylat  
7,5 Teilen SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln <sup>1)</sup>  
25 Teilen Hexandioldiacrylat  
50 Teilen Indiumzinnoxid-Nanopartikeln  
2 Teilen Photoinitiator  
und ggf. weiteren Additiven

1) als Organosol Highlink OG 100-31 mit 100 ppm Stabilisator (Hersteller Clariant)

Voraussetzung für eine gute Härtung ist die Verwendung eines Organosols mit einem besonders niedrigen Gehalt an Stabilisator. So wurde bei den genannten Beispielen jeweils ein Organosol mit 100 ppm Stabilisator Tempol® bzw. Stabilisator Phenothiazin eingesetzt. Gegenüber dem Lack mit handelsüblichem hochstabilisierten Organosol (500 ppm Phenothiazin) erhält man eine gute Haftung (Gitterschnitt GT = 0) und eine gute Härtung unter Inertgas (Stickstoff) sowie unter Luftatmosphäre.

Um den Gehalt an Stabilisator im Lack möglichst gering zu halten, kann alternativ auch ein stabilisatorfreies Organosol von SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln in organischen

Lösemitteln, z.B. Alkoholen zum Einbringen der Nanopartikel in die Lackmatrix eingesetzt werden.

Einfluss der Aushärtebedingungen auf die Schwindung:

Die Schwindung lässt sich außer über die Rezeptur auch durch Wahl geeigneter Aushärtebedingungen beeinflussen. Günstig ist eine langsame Härtung mit vergleichsweise geringer Bestrahlungsenergie, während bei schneller Härtung und großer Bestrahlungsenergie ein höherer Schrumpf beobachtet wird.

Günstige Härtingsbedingungen hat man bei Verwendung eines Strahlers F450 der Firma Fusion mit 120 Watt/cm und fokussiertem Strahl bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 – 3 m/min und einem Gehalt von 2 % Photoinitiator unter Stickstoffatmosphäre.

Kratzfestigkeit der Lacke:

Ein weiteres Merkmal der Erfindung ist die gute Kratzfestigkeit der antistatischen Lacke. Wählt man die beschriebenen Härtingsbedingungen, so lassen sich kratzfeste antistatische Lacke mit geringer Schwindung und guter Haftung herstellen.

Erfindungsgemäße Lacke mit einem Gehalt von 33 bis 50 % ITO erreichen unter diesen Bedingungen Kratzfestigkeiten von Delta Haze < 2 % nach Prüfung auf dem Taber Abraser mit Reibrädern CS 10F und 5,4 N Gewichtsauflage bei 100 Umdrehungen.

### Chemikalienbeständigkeit der Lacke

Die erfindungsgemäßen Lacke haben eine gute Beständigkeit gegenüber Chemikalien, z.B. anorganischen Säuren und Laugen bei kurzer Einwirkdauer, zahlreichen organischen Lösemitteln, wie Estern, Ketonen, Alkoholen, aromatischen Lösemitteln. Mit den erfindungsgemäßen Lacken beschichtete Kunststoffformkörper können z.B. mit diesen Lösemitteln bei Bedarf gereinigt werden.

### Witterungsbeständigkeit und Rezeptur:

Ein besonderer Vorteil der Verwendung stabilisatorarmer Formulierungen ist die Möglichkeit unter Luftatmosphäre aushärten zu können und dadurch Kosten für Inertisierung (apparativer Aufwand und laufende Kosten für Inertgasverbrauch) zu reduzieren. Ein weiterer Vorteil ist mit vergleichsweise kleinen Mengen Photoinitiator bereits eine gute Durchhärtung zu erreichen. Die in den Beispielen genannten Formulierungen sowie Formulierungen, bei denen keine SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel eingesetzt worden sind und anstelle der Organosole mono- oder polyfunktionelle Monomere bzw. Mischungen derselben verwendet wurden, lassen sich mit jeweils 2 % Photoinitiator, wie z.B. Irgacure 184, Irgacure 1173, Irgacure 907 oder Mischungen derselben zu kratzfesten und witterungsbeständigen Formulierungen härten.

**Beispiel 3:**

100 Teile Lösemittel, z.B. Ethanol oder Isopropanol  
40 Teile Pentaerythrittritetraacrylat  
60 Teile Hexandioldiacrylat  
50 Teilen Indiumzinnoxid-Nanopartikeln  
5 Teile SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel  
2 Teilen Photoinitiator  
und ggf. weiteren Additiven

**Beispiel 4:**

Wie Beispiel 3, jedoch:

5 Teile PLEX 8770 (Verdicker)  
20 Teile Pentaerythrittritetraacrylat  
75 Teile Hexandioldiacrylat

Die zuvor genannten Formulierungen können zur Erhöhung der Witterungsbeständigkeit noch mit UV-Schutzmitteln versetzt werden. Dabei ist darauf zu achten, dass das UV-Schutzmittel die Strahlenhärtung nicht behindert.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird mit Elektronenstrahlen gehärtet. Dadurch wird vermieden, dass ungünstige Wechselwirkungen zwischen UV-Absorber und UV-Licht auftreten.

Wird eine UV-Lampe als Strahlenquelle eingesetzt, so kann z.B. ein langwelliges UV-Licht in Kombination mit einem Photoinitiator, der im langwelligen Bereich des Spektrums oder im sichtbaren Bereich des Spektrums absorbiert eingesetzt werden. Der UV-Absorber darf im Absorptionsbereich des Photoinitiators nicht



vollständig absorbieren, damit eine für die Strahlenhärtung ausreichende Menge an energiereichem Licht in den Lack gelangt.

Soll mit konventionellen UV-Lampen, z.B. System Fusion oder IST Strahlentechnik gearbeitet werden, so kann ein UV-Absorber verwendet werden, der ein ausreichend großes Fenster im Absorptionsbereich für die Transmission von UV-Strahlen zur Anregung des Photoinitiators bietet. Geeignete UV-Absorber sind Norbloc 7966, Tinuvin 1130.

Durch die Kombination der erwähnten Maßnahmen, insbesondere durch die Verwendung von geringen Mengen Photoinitiator ist es möglich wetterechte langlebige Beschichtungen herzustellen. Die geringe Menge Photoinitiator bedingt einen geringen Gehalt an Spaltprodukten wodurch kaum Angriffsstellen für die Migration derselben gegeben sind. Die genannten Lacke überstehen daher den künstlichen Bewitterungsschnelltest (Xenotest nach DIN Nr.) über 5000 Stunden ohne ihre Haftung, Kratzfestigkeit und gute Transmission zu verlieren.

Der Kunststoffformkörper kann als Verglasung oder Verglasungselement, für Einhausungen, für die Ausstattung von Reinräumen im medizinischen, biologischen oder mikroelektronischen Bereich, für Maschinenabdeckungen, für Inkubatoren, für Displays, für Bildschirme und Bildschirmabdeckungen, für Rückprojektionsschirme, für medizinische Apparaturen und für Elektrogeräte als Abschirmung verwendet werden.

#### Weitere Anwendungen

Außer für transparente Anwendungen können antistatische Beschichtungen auch auf nichttransparenten Substraten eingesetzt werden. Beispiele sind: antistatisch ausgerüstete Kunststofffußböden, allgemein die Laminierung antistatischer, kratzfester Folien auf Substrate wie z.B. Holz, Papierdekore. Eine weitere

Anwendung ist die Beschichtung von Dekorpapieren mit Aushärtung unter Elektronenstrahlen.

### **Teilchengrößenbestimmung mittels PCS (nach Ultraschall)**

1. Reagenzien

destilliertes oder vollentsalztes Wasser, pH > 5.5

2. Geräte

Labordissolver LR 34 mit Drehzahlmesser, Fa. Pendraulik, 31832 Springe 1  
Dispergierscheibe, Durchmesser 40 mm

Ultraschall-Prozessor UP 400 S, Fa. Dr. Hielscher, 70184 Stuttgart  
Sonotrode H7 aus Titan, 7 mm Durchmesser

Partikelgrößenanalysator HORIBA LB-500, Fa. Retsch Technology,  
42781 Haan  
mit Acryl-Einwegküvetten 1,5 ml

Dose Hoechst, Ident-Nr. 22926, 250 ml Inhalt, DD-PE, natur 0/0021,  
Hoechst AG  
Abt. EK-Verpackung V, Brüningstr. 64, 65929 Frankfurt-Hoechst  
Deckel für Dose, 250 ml, Ident-Nr. 22918

Pasteur-Pipetten, 3,5 ml, 150 ml lang, Best.-Nr. 1-6151

Präzisionswaage (Ablesbarkeit 0,01 g)

### 3. Herstellen einer 1 %igen Dispersion

Die Pulver-Probe (ca. 10-100 g) wird im Vorratsgefäß durch Schütteln mit der Hand (30 sec) homogenisiert. Zur Entlüftung lässt man die Probe mindestens 10 Min. stehen.

Die Einwaage des Pulvers erfolgt auf der Präzisionswaage (Ablesbarkeit 0,01 g). Es werden 1 g Pulver (+/- 0,02 g) in die PE-Dose gefüllt und mit VE-Wasser auf 100 g (+/- 0,02 g) aufgefüllt.

#### Dispergieren der Probe

Die Probe wird mit dem Labordissolver fünf Minuten bei 2000 U/min im abgedecktem Polybecher vordispergiert, anschließend wird vier Minuten mit Ultraschall bei einer Amplitude von 80 % und Cycle = 1 dispergiert.

### 4. Ermittlung der Teilchenverteilung

**Theorie:** Die Prüfmethode beschreibt die Bestimmung der Teilchengrößenverteilung mittels Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS, "dynamische Lichtstreuung"). Die Methode ist besonders geeignet, Teilchen und deren Aggregate im Submikrometer-Bereich zu messen (10 nm bis 3 µm). Das verwendete Gerät HORIBA LB-500 verwendet eine rückstreuende Optik, bei der das Verhältnis zwischen Einfach- und Mehrfachstreuung fast konstant ist und sich somit vernachlässigen lässt. Aus diesem Grund können auch Dispersionen mit höheren Konzentrationen vermessen werden, ohne dass Fehlmessungen auftreten. Zur genauen Bestimmung der Teilchengrößenverteilung müssen folgende Parameter bekannt sein:

- **Temperatur der Dispersion:** Eine konstante Temperatur ist wichtig, um Konvektionsbewegung innerhalb der Küvette auszuschließen, welche die freie Bewegung der Partikel überlagern würde. Das HORIBA LB-500 misst die Temperatur in der Küvette und berücksichtigt die gemessene Temperatur bei der Auswertung.
- **Viskosität des Dispersionsmediums:** Bei verdünnten Systemen unkritisch, da die Viskositäten z.B. bei 25°C der reinen Lösungsmittel gut bekannt sind. Zu hohe Konzentrationen sind dann problematisch, wenn die Viskosität der Dispersion die der flüssigen Phase (meist Wasser) übersteigt, da dann die Bewegung der Teilchen eingeschränkt wird. Aus diesem Grund werden die Messungen meist bei ca. 1 % Feststoffkonzentration durchgeführt.
- **Brechungsindex von Teilchen und Dispersionsmedium:** Diese Angaben sind für einen Großteil von Feststoffen und Lösungsmitteln in der Software von HORIBA aufgelistet.
- **Die Dispersion muss sedimentationsstabil sein.** Sedimentation in der Küvette erzeugt nicht nur zusätzliche Bewegung der Teilchen, sondern durch sie verändert sich die Streulichtintensität während der Messung. Außerdem verarmt die Dispersion damit an größeren Teilchen, die sich am Boden der Küvette ansammeln.

**Messung:** Das Messgerät wird über ein Computerprogramm gesteuert, welches auch die Auswertung des Messsignals durchführt und das Abspeichern und Ausdrucken der Messergebnisse erlaubt.

Vor jeder Messung/Messreihe müssen innerhalb der Software folgende Einstellungen vorgenommen werden:

- Eingabe der Brechungsindices von Partikel und Medium

- Eingabe der Viskosität des Dispersionsmediums
- Bezeichnung und Kommentare zur Probe

Die mit Dissolver und Ultraschall dispergierte Probe wird mittels Pasteur-Pipette in die 1,5 ml Acrylglas-Einwegküvette überführt. Nachdem diese in die Messkammer des PCS-Gerätes gesteckt und der Temperaturfühler von oben in die Dispersion eingeführt wurde, startet man die Messung mit Hilfe der Software (Button „Messung“). Nach einer Wartezeit von 20 s öffnet sich das Fenster „Messanzeige“, in der alle 3 Sekunden die aktuelle Teilchenverteilung angezeigt wird. Ein nochmaliges Drücken des Messbuttons im Fenster Messanzeige startet die eigentliche Messung. Je nach Voreinstellung wird die Teilchenverteilung mit diversen Messergebnissen (z.B. d50, d10, d90, Standardabweichung) nach 30–60 s angezeigt. Bei stark schwankenden d50-Werten (z.B. 150 nm +/- 20 %; dies kann bei sehr breiten Verteilungen auftreten), werden ca. 6 – 8 Messungen durchgeführt, ansonsten genügen 3 – 4.

##### 5. Angabe des d50-Wertes

Es wird der Mittelwert (ohne Dezimalstellen) aller gemessenen d50-Werte, ausschließlich eines offensichtlichen Ausreißers in nm angegeben.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Kunststoffen, indem man einen Formkörper ein- oder mehrseitig mit einem Lacksystem beschichtet, das Lacksystem besteht aus:
  - a) einem Bindemittel oder einer Bindemittelmischung
  - b) optional einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch
  - c) optional weiteren, in Lacksystemen gebräuchlichen Additiven und
  - d) optional einem Verdicker, wobei polymere Verdicker mit einem Gehalt von 0 bis 20 % und oligomere Verdicker mit einem Gehalt von 0 bis 40 %, jeweils bezogen auf Trockenfilm, eingesetzt werden können (Komponenten a, c, d, e).
  - e) 5 - 500 Masse-Teilen, bezogen auf a) eines elektrisch leitfähigen Metall-Oxid-Pulvers mit einer mittleren Primärteilchengröße von 1 bis 80 nm und einem Aggregationsgrad von prozentual 0,01 bis 99%
  - f) 5 - 500 Masse-Teile, bezogen auf a) an inerten Nanopartikeln.

in an sich bekannter Weise beschichtet und den Lack aushärtet.



2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Lack (a) - c)) eine Viskosität von 5 bis 500 mPa.s aufweist  
(gemessen am Brookfield-Viskosimeter LVT).

3. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Lacksystem (Komponente a) - e) nach Anspruch 1) eine Viskosität  
von 150 bis 5000 mPa.s aufweist.

4. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass als inerte Nanopartikel SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel verwendet werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass als elektrisch leitfähige Partikel eine Mischung aus ITO und/oder Antimonzinnoxid ATO und /oder dotiertem ITO verwendet wird.

6. Kunststoffformkörper, erhältlich nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 5,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Kunststoffformkörper aus PMMA, PC, PET, PET-G, PE, PVC, ABS oder PP besteht.

7. Verwendung des Kunststoffformkörpers nach Anspruch 6 als Verglasung, für Einhausungen, für die Ausstattung von Reinräumen, für Maschinenabdeckungen, für Inkubatoren, für Displays, für Bildschirme und Bildschirmabdeckungen, für Rückprojektionsschirme, für medizinische Apparaturen und für Elektrogeräte.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/002063

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C09D5/24 H01B1/20 H01B1/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C09D H01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 01/77234 A (SEKISUI CHEMICAL CO LTD ; HINO MAMORU (JP); NISHIMURA YOSHIO (JP)) 18 October 2001 (2001-10-18) abstract &amp; US 2003/173545 A1 (HINO MAMORU ET AL) 18 September 2003 (2003-09-18) paragraph '0002! paragraph '0013! - paragraph '0014! paragraph '0042! paragraph '0048! paragraph '0052! paragraph '0055! example 1</p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p>	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 July 2004

Date of mailing of the international search report

16/07/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Matthijssen, J-J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/002063

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>GB 2 288 184 A (CATALYSTS &amp; CHEM IND CO) 11 October 1995 (1995-10-11) page 10, line 1 - line 12 page 10, line 24 - page 11, line 2 page 11, line 7 - line 10 page 11, line 21 - line 23 page 12, line 11 - line 14 page 15, line 17 - line 24 page 16, line 8 - line 26 page 18, line 14 - line 18 page 24, line 18 - line 22 page 26, line 18 - line 19 page 31, line 8 - line 17 example 3</p>	1-7
X	<p>-----</p> <p>EP 0 962 943 A (NISSAN CHEMICAL IND LTD) 8 December 1999 (1999-12-08) paragraph '0023! - paragraph '0026! paragraph '0045! paragraph '0050! - paragraph '0051! paragraph '0054! - paragraph '0055!</p>	1-3,5-7
X	<p>-----</p> <p>US 5 908 585 A (SHIBUTA DAISUKE) 1 June 1999 (1999-06-01) column 2, line 26 - line 29 column 3, line 30 - line 34 column 4, line 48 - line 55 column 5, line 10 - line 39 column 6, line 37 - line 44 column 7, line 63 - line 66</p>	1-3,5-7
A	<p>-----</p> <p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 05, 31 May 1996 (1996-05-31) &amp; JP 8 012332 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP), 16 January 1996 (1996-01-16) abstract</p> <p>-----</p>	1-7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/002063

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0177234	A	18-10-2001	CN 1422307 T WO 0177234 A1 JP 2002003751 A TW 539730 B US 2003173545 A1	04-06-2003 18-10-2001 09-01-2002 01-07-2003 18-09-2003
US 2003173545	A1	18-09-2003	CN 1422307 T WO 0177234 A1 JP 2002003751 A TW 539730 B	04-06-2003 18-10-2001 09-01-2002 01-07-2003
GB 2288184	A	11-10-1995	SG 54108 A1	16-11-1998
EP 0962943	A	08-12-1999	JP 11353934 A CA 2273696 A1 DE 69913247 D1 EP 0962943 A1 US 6211274 B1	24-12-1999 05-12-1999 15-01-2004 08-12-1999 03-04-2001
US 5908585	A	01-06-1999	JP 9115334 A AU 7334796 A CA 2235606 A1 EP 0857350 A1 WO 9715935 A1	02-05-1997 15-05-1997 01-05-1997 12-08-1998 01-05-1997
JP 8012332	A	16-01-1996	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/002063

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C09D5/24 H01B1/20 H01B1/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C09D H01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>WO 01/77234 A (SEKISUI CHEMICAL CO LTD ; HINO MAMORU (JP); NISHIMURA YOSHIO (JP)) 18. Oktober 2001 (2001-10-18) Zusammenfassung &amp; US 2003/173545 A1 (HINO MAMORU ET AL) 18. September 2003 (2003-09-18) Absatz '0002! Absatz '0013! - Absatz '0014! Absatz '0042! Absatz '0048! Absatz '0052! Absatz '0055! Beispiel 1</p> <p style="text-align: center;">----- -/-</p>	1-7

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Juli 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/07/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Matthijssen, J-J



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/002063

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>GB 2 288 184 A (CATALYSTS &amp; CHEM IND CO)  11. Oktober 1995 (1995-10-11)  Seite 10, Zeile 1 - Zeile 12  Seite 10, Zeile 24 - Seite 11, Zeile 2  Seite 11, Zeile 7 - Zeile 10  Seite 11, Zeile 21 - Zeile 23  Seite 12, Zeile 11 - Zeile 14  Seite 15, Zeile 17 - Zeile 24  Seite 16, Zeile 8 - Zeile 26  Seite 18, Zeile 14 - Zeile 18  Seite 24, Zeile 18 - Zeile 22  Seite 26, Zeile 18 - Zeile 19  Seite 31, Zeile 8 - Zeile 17  Beispiel 3</p>	1-7
X	<p>EP 0 962 943 A (NISSAN CHEMICAL IND LTD)  8. Dezember 1999 (1999-12-08)  Absatz '0023! - Absatz '0026!  Absatz '0045!  Absatz '0050! - Absatz '0051!  Absatz '0054! - Absatz '0055!</p>	1-3,5-7
X	<p>US 5 908 585 A (SHIBUTA DAISUKE)  1. Juni 1999 (1999-06-01)  Spalte 2, Zeile 26 - Zeile 29  Spalte 3, Zeile 30 - Zeile 34  Spalte 4, Zeile 48 - Zeile 55  Spalte 5, Zeile 10 - Zeile 39  Spalte 6, Zeile 37 - Zeile 44  Spalte 7, Zeile 63 - Zeile 66</p>	1-3,5-7
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN  Bd. 1996, Nr. 05,  31. Mai 1996 (1996-05-31)  &amp; JP 8 012332 A (MITSUBISHI MATERIALS  CORP), 16. Januar 1996 (1996-01-16)  Zusammenfassung</p>	1-7

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/002063

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0177234	A	18-10-2001	CN 1422307 T	04-06-2003
			WO 0177234 A1	18-10-2001
			JP 2002003751 A	09-01-2002
			TW 539730 B	01-07-2003
			US 2003173545 A1	18-09-2003
US 2003173545	A1	18-09-2003	CN 1422307 T	04-06-2003
			WO 0177234 A1	18-10-2001
			JP 2002003751 A	09-01-2002
			TW 539730 B	01-07-2003
GB 2288184	A	11-10-1995	SG 54108 A1	16-11-1998
EP 0962943	A	08-12-1999	JP 11353934 A	24-12-1999
			CA 2273696 A1	05-12-1999
			DE 69913247 D1	15-01-2004
			EP 0962943 A1	08-12-1999
			US 6211274 B1	03-04-2001
US 5908585	A	01-06-1999	JP 9115334 A	02-05-1997
			AU 7334796 A	15-05-1997
			CA 2235606 A1	01-05-1997
			EP 0857350 A1	12-08-1998
			WO 9715935 A1	01-05-1997
JP 8012332	A	16-01-1996	KEINE	